

aThis Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

B50

4/9/1 CA SEARCH(R) (Dialog® File 399) (c) 2002 American Chemical Society. All rights reserved.

137311675 CA: 137(21)311675c PATENT

Cost-effective manufacture of polyesters having high degree of polymerization

Inventor (Author): Ichikawa, Tomoko; Honda, Keisuke; Aoyama, Masatoshi

Location: Japan,

Assignee: Toray Industries, Inc.

Patent: Japan Kokai Tokkyo Koho ; JP 2002308969 A2 **Date:** 20021023

Application: JP 2001113509 (20010412)

Pages: 8 pp.

CODEN: JKXXAF

Language: Japanese

Class: C08G-063/78A

Abstract:

The polyesters, having intrinsic viscosities of .gtoreq.0.65, are manufd. by mixing (A) cyclic polyester oligomers with (B) polyesters having intrinsic viscosities of 0.5-1.5 at A/B wt. ratios 0.01-0.9 and heating the mixts. at 200-320.degree.. Thus, 7 kg PET chip was kneaded with 3 kg cyclic PET powder and 534 mg tetraisopropyltitanate in a twin-screw extruder at 280.degree., extruded, and cut into pellets showing intrinsic viscosity 1.52 and b value 5.0. (Abstract ordered from CAS)

Section:

CA237003 Plastics Manufacture and Processing

Identifiers: cyclic PET oligomer ring opening polymn, polyester cyclic oligomer ring opening polymn

Descriptors:

Polyesters,preparation ...

block; cost-effective manuf. of polyesters having high d.p.

Polyesters,preparation ...

cost-effective manuf. of polyesters having high d.p.

CAS Registry Numbers:

24968-12-5P 26062-94-2P 225915-93-5P cost-effective manuf. of polyesters having high d.p.

25038-59-9P preparation, cost-effective manuf. of polyesters having high d.p.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-308969

(P2002-308969A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002.10.23)

(51) Int. Cl.

C 0 8 G 63/78

識別記号

F I

C 0 8 G 63/78

キーワード (参考)

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-113509 (P2001-113509)

(22) 出願日 平成13年4月12日 (2001.4.12)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 市川 智子

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 本田 圭介

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 青山 雅俊

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高重合度ポリエステル製造方法

(57) 【要約】

【課題】環状ポリエステルオリゴマーを用いた閉環重合において従来公知の製造方法よりも短時間で高重合度ポリエステルを得る製造方法。

【解決手段】環状ポリエステルオリゴマーの閉環重合において、環状ポリエステルオリゴマーをポリエステルに対し重量比で0.01~0.9の割合で配合し、200~320℃の範囲で加熱することで得られる高重合度ポリエステルの製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】環状ポリエステルオリゴマーと固有粘度が0.5～1.5であるポリエステルを混合かつ加熱し、固有粘度0.65以上のポリエステルを得るに際し、環状ポリエステルオリゴマーを前記ポリエステルに対し重量比で0.01～0.9の範囲で配合し、加熱する際の温度が200～320℃であることを特徴とする高重合度ポリエステルの製造方法。

【請求項2】混合かつ加熱する際、Ti, Sb, Bi, Sn, Al, Ge, Zr, Hf, Y, Sc, ランタノイド化合物 (La, Ce, Sm, Eu, Yb) からなる群から選ばれる少なくとも一つをもつ化合物を触媒に用いることを特徴とする請求項1記載の高重合度ポリエステルの製造方法。

【請求項3】環状ポリエステルオリゴマーとポリエステル及び触媒の混合に際して押出機を用いることを特徴とする請求項1, 2のいずれか1項記載の高重合度ポリエステルの製造方法。

【請求項4】押出機が2軸押出機であることを特徴とする請求項3記載の高重合度ポリエステルの製造方法。

【請求項5】押出機がベント付1軸あるいは2軸の押出機であることを特徴とする請求項3記載の高重合度ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環状ポリエステルオリゴマーの開環重合に関し、さらに詳しくは、環状ポリエステルオリゴマーとポリエステルの比の適性化により、短時間で高重合度のポリエステルを得る製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリアルキレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性等に優れ、好適に使用されている。また、その中でも、例えば産業資材用途の繊維には高い強度が要求されており、ポリアルキレンテレフタレートを高分子量化することによって繊維強度を向上させる方法が提案されている。

【0003】一般にポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマーを製造する商業的なプロセスでは、熔融重合を行った後、固相重合により高重合度化する方法が広く用いられている。しかしながら、固相重合により高重合度化する方法は以下に述べるような幾つかの好ましくない問題を有している。

【0004】例えば、高重合度のポリエチレンテレフタレートを得るためには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから製造されるが、コスト的な有利性から、テレフタル酸を用いた直重

2

法で、さらには連続重合法が採用されている。また、さらに高重合度化するために、固相重合による方法が知られている。固相重合法は、ポリマー中に含まれるオリゴマーやアセトアルデヒドを抑制する利点もある。しかし、固相重合を行うにはポリエステルチップの乾燥工程等の設備上のコストアップが大きく、また、チップの滞留時間が長いことから、その生産性を大きく改善することが求められている。

【0005】このような課題に対して、例えばW096/22319号公報では、熔融状態にある重合度5～35のポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、120～210℃で冷却し、ペレット化と同時に結晶化させるか、または、重合度5～35のペレット状の非晶質ポリエチレンテレフタレートプレポリマーを120～210℃に急速に加熱して結晶化させたポリエチレンテレフタレートプレポリマーを230～240℃で固相重合を行う方法が提案されている。この方法によれば、熔融重合工程を省略できるので、設備費の低減にはなるものの、ポリエチレンテレフタレートを高重合度化させるための、固相重合設備と長時間の反応時間が必須であるため、生産性の点で依然として不十分である。

【0006】一方、近年、環状ポリエステルオリゴマーを用いた開環重合反応が注目を集めている。特開平8-53474、特開平8-253573、特開平9-3178号公報では環状ポリエステルオリゴマーの開環重合が報告され、環状ポリエステルオリゴマーを加熱することで、極めて短時間に高重合度化したポリマーが得られることが報告されている。しかし、環状ポリエステルオリゴマーは直鎖状ポリエステルオリゴマーと比較して融点が高いため、従来のポリエステルの製法と比較してポリエステルオリゴマーの溶融に高い温度を要する。

【0007】そこで、上記の問題点を解決するために、マクロモレキュース（バーチ、33(5053)、2000）（Macromolecules (Robert R. Burch, 33(5053), 2000)）は、環状ポリエチレンオリゴマーとポリエステルの50:50の重量比1.0で混合かつ加熱し、融点より低い温度で開環重合を行うことが記載されている。該報告においてはポリマーを併用していることで環状三量体単独の開環重合と比較して280℃と比較的低温で反応が進行するが、十分な強度を有するポリエステルが得られない。

【0008】また、特開平6-228291号公報は環状ポリエステルオリゴマーを出発物質とし、曲げ強さに優れ、亀裂を生じにくく、耐溶剤性をも備えたポリエステル成型品の提供が記載されている。環状ポリエステルオリゴマーの開環重合の際、当該組成物の熔融熱を60 J/g以下に低下するために環状ポリエステルオリゴマーに対して8～30モル%の環状あるいは直鎖状のポリエステルを併せ、実施例においては10分間190℃で加熱しポリエステルが得られている。しかし、該公報に

スチレン形成性誘導体を共重合してもよい。

ましくない。よつて、より好ましくは220~310℃。さらに好ましくは240~300℃である。また、

加熱方法は一定温度で行ってもよいが、より高重合度のポリエステルを得るために昇温及びまたは降温を伴う温度制御を行ってもよい。

【0018】本発明で使用される重合触媒としてはTi, Sb, Br, Sn, Al, Ge, Zr, Hf, Y, Sc, ランタノイド化合物 (La, Ce, Sm, Eu, Yb) からなる群から選ばれる少なくとも一つをもつ化合物が好ましい。より好ましくはTi, Sb, Br, Sn, Alをもつ化合物である。重合触媒としては上記に挙げた化合物から一つ以上を用いればよく、複数の化合物を添加する方法、あるいは複数の金属から構成される化合物を添加する方法でもよい。

【0019】具体的にはスズ化合物としては、ジブチルスズオキシド、塩化第一スズ、オクチル酸スズ、ラウリル酸スズ、モノブチルヒドロキシスズオキシド等が挙げられる。これらスズ化合物には、複数のスズ化合物分子が会合したり、若干の変化を伴ってオリゴマー化したものも含むことができる。

【0020】また、チタン化合物としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のチタンアルコキシド化合物、エチレンジアミン4酢酸、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレントラミン6酢酸、クエン酸、マレイン酸またはこれらの混合物等のキレート剤を含有するチタン化合物、テトラステアシルチタネート、シュウ酸チタニルカリウム、シュウ酸チタニルチウム等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、チタン化合物を主たる金属元素とする複合酸化物としては、例えばチタンアルコキシド化合物と、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、ゲルマニウム等のアルコキシド化合物から配位化学ゾル・ゲル法により製造される、

【0021】また、ビスマス化合物としては酢酸ビスマス、ビスマスオキサレートなどのビスマスアルコキシドが挙げられ、アルミニウム化合物としてはアルミニウムブトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド、アンチモン化合物としては三酸化アンチモンなどが挙げられる。

【0022】上記に挙げた化合物以外にはゲルマニウムエトキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムオキサレート、 hafniumブトキシド、トリフェニルイットリウム、イットリウムトリフルオロメタンスルホン酸、スカンジウムトリフルオロメタンスルホン酸が挙げられる。また、ランタノイド化合物としては、酢酸ランタン、ランタンイソプロポキシド、ランタンベンゾエート、セリウムイソプロポキシド、トリフェニルサマリウム、サマリウムオキサレート、サマリウムイソプロポキシド、酢酸ユーロピウム、酢酸イットリビウムなどが挙げられる。

【0023】なお、重合触媒の添加量は環状ポリエステルオリゴマーに対して金属重量で、1~10000ppmであることが、開環重合の反応速度及び最終的に得られ

るポリエステルの色調の点から好ましい。より好ましくは金属重量で10~3000ppm、さらに好ましくは20~1500ppmである。

【0024】本発明において環状ポリエステルオリゴマーとポリエステルの混合する方法において一基以上の押出機を用いて連続的に混合する方法が好ましい。押出機としては2軸押出機があげられる。環状ポリエステルオリゴマーとポリエステルの供給方法は特に限定されないが、環状ポリエステルオリゴマーとポリエステルの同時に供給口から供給する方法が好ましい。なお、用いるポリエステルは溶融状態で供給してもよく、また、チップ化されたものを供給してもよい。ここで、チップ化されたポリエステルの粒径はできるだけ小さい方が好ましい。

【0025】また、ポリエステルと環状ポリエステルオリゴマー中に存在する水分及び環状ポリエステルオリゴマーを合成する際に用いる反応溶媒を除去する方法としては、ペント孔を有する押出機にポリエステルと環状ポリエステルオリゴマーを供給し、ポリエステルの結晶化温度以下の温度条件下、ペント孔の源圧度を6650Pa以下、好ましくは1330Pa以下にする方法などがあげられる。ポリエステルと環状ポリエステルオリゴマー中に存在する水分及び環状ポリエステルオリゴマーを合成する際に用いた反応溶媒を除去することで生成したポリエステルの加水分解及びポリマーの色調悪化を抑制できるため好ましい。

【0026】本発明において、反応時間が短いと未反応物が多く残り、一方、反応時間が長いとポリエステルが熱分解して、色調が悪化あるいは重合度が低下し、また生産性の点からも好ましくない。環状ポリエステルオリゴマーとポリエステルの加熱時間は1~120分が好ましい。より好ましくは1~90分、さらに好ましくは1~60分である。本発明において、環状ポリエステルオリゴマーは、60%以上の純度であれば十分であるが、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上のものを用いる。さらに、生成した環状ポリエステルオリゴマー中に含まれる直鎖状ポリエステルオリゴマーは10%以下にすることで、生成するポリエステル中のオリゴマーを減らすことができ、より高重合度のポリエステルを得られる点で好ましい。より好ましくは5%以下、さらに好ましくは2%以下である。

【0027】本発明において、耐熱性の向上や色調の改善を目的として、最終的に得られるポリエステルに対して任意の時点で、従来公知のリン化合物やコバルト化合物を添加してもよい。また、本発明において、必要に応じて公知の化合物、例えば脱消しのための無機粒子、酸化防止剤、断熱材、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を添加、含有してもよい。

【0028】上記したように、本発明は、環状ポリエステルオリゴマーをポリエステルに対し重量比で0.01

～0.9の割合で配合し、200～320℃の範囲で加熱することで、従来公知の固相重合プロセスや閉環重合プロセスよりも経済的に高重合度ポリエステルを得ることが可能となる。

【0029】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

(1) ポリマーの固有粘度 $[\eta]$

オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

(2) 環状ポリエステルオリゴマーの純度

液体クロマトグラフにより、予め同定した各重合度のオリゴマーピーク面積の比率（UV吸収基準：％）から算出した。

(3) ポリエステルの色調

スガ試験機（株）仕製の色差計（SMカラーコンピュータ形式SM-3）を用いて、ハンター値（L,a,b値）として測定した。

【0030】実施例1

固有粘度が0.80のポリエチレンテレフタレート（PET）7kgと環状ポリエチレンテレフタレートの粉末（純度99％）3kgおよび重合触媒としてチタニイソプロピルチタネート534mg（Ti=30ppm）を0.3kg/分でベント孔を有する2軸押出機の供給口に供給した。スクリー回転数70rpmで回転し、1000Paに減圧しながら電気ヒーターで加熱して100℃に保った。窒素で減圧に戻した後、280℃に加熱し平均滞留時間10分になるようにスクリー回転数を調整した。次に溶融ポリマーをガット状に吐出後、冷却バスを通じてカッターでベレット状にし、ポリエチレンテレフタレートを得た。

【0031】得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は1.52、色調b値は5.0であり高重合度のポリエステルを得ることができた。

【0032】実施例2

固有粘度が0.66の溶融状態のポリブチレンテレフタレート（PBT）50kgと環状ポリブチレンテレフタレートの粉末（純度74％）17.5kg、触媒としてスズテトラインプロピルを3.14g（Sn=60ppm）を0.5kg/分の供給速度で2軸押出機の供給口に供給した。押出機中での平均滞留時間は5分、反応温度250℃、窒素下で、得られた反応物の固有粘度は1.20、色調b値は3.9であった。

【0033】実施例3、6、7、10、11

実施例1の手順に従い、ベント付き2軸押出機を用いて表1に示した条件で閉環重合を行った。結果を表1に示したが、いずれも目的とする高重合度ポリエステルを得ることができた。

【0034】実施例4

固有粘度が0.83の溶融状態のポリプロピレンテレフタレート（PPT）80kgと環状ポリエチレンテレフタレートの粉末（純度85％）55kg、触媒としてサマリウムイソプロポキシド59.9g（Sm=500ppm）とジルコニウムプロポキシド40.4g（Zr=250ppm）を0.5kg/分の供給速度で1軸押出機の供給口に供給した。押出機中の平均滞留時間は2分、反応温度290℃、窒素下で反応を行い、得られたポリエステルの固有粘度は1.43、色調b値は4.1であった。

【0035】実施例5、9、12

実施例2の手順に従い、表に示した条件を用いて閉環重合を行った。なお、実施例5、12は溶融状態のポリマーを用いたが、実施例9においてポリブチレンテレフタレート（PBT）はチップ状の物を持ちいた。結果を次の表に挙げるが、いずれも目的とする高重合度ポリエステルを得ることができた。

【0036】実施例8、13

実施例4の手順に従い、表に示した条件を用いて閉環重合を行った。なお実施例8は溶融状態のポリマーを用いたが、実施例13において、チップ状のポリエチレンテレフタレート（PET）を持ちいた。結果を次の表に挙げるが、いずれも目的とする高重合度ポリエステルを得ることができた。

【0037】比較例1

固有粘度0.66のポリエチレンテレフタレート（PET）11kgと環状ポリエチレンテレフタレート（純度98％）11kgを用い、反応温度300℃で、反応時間を240分、触媒としてチタニイソプロポキシド0.78kg（Ti=12000ppm）を添加した以外は実施例1と同様の方法で反応を行った。しかし、得られたポリマーの固有粘度は0.57、色調b値は17.0であった。

【0038】比較例2

固有粘度1.65のポリエチレンテレフタレート（PET）300gと環状ポリブチレンテレフタレート（純度65％）150gを窒素で置換した試験管の中で攪拌し、触媒としてスズイソプロポキシド896mg（Sn=2000ppm）を添加した。攪拌翼を用いて30rpmで攪拌しながら、280℃に加熱し25分で反応を終了した。その後、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングしてポリエステルのベレットを得た。その結果、得られたポリマーの固有粘度は0.49、色調b値は9.8であった。

【0039】比較例3

固有粘度0.45のポリエチレンテレフタレート（PET）10kgと環状ポリプロピレンテレフタレート（純度85％）3.5kgを用い、反応温度290℃および反応時間を15分、触媒として三酸化アンチモン4.1g（Sb=500ppm）とイットリウムトリフラート33.7g（Y=2000ppm）にした以外は実施例1とほぼ同様の方法で反応を行った。しかし、得られたポリマーの固有粘度は0.5

5. 色調b値は11.0であった。

【0040】比較例4

固有粘度0.66のポリブチレンテレフタレート(PBT) 10kgと環状ポリブチレンテレフタレート(純度80%) 5kgを用い、反応温度190℃および反応時間を120分、触媒としてアルミニウムエトキシド7.5g (Al=250ppm)にした以外は実施例1とはほぼ同様の方法で反応を行った。しかし、得られたポリマーの固有粘度は0.53、色調b値は18.1であった。

【0041】比較例5

固有粘度0.70のポリエチレンテレフタレート(PET)

1000gと環状ポリプロピレンテレフタレート(純度85%) 490gを窒素で置換した試験管の中で撹拌し、触媒としてスズ原子含有量が200ppmになるようにスズイソプロポキシド293mgを添加した。撹拌翼を用いて30rpmで撹拌しながら、330℃に加熱し20分で反応を終了した。その後、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングしてポリエステルペレットを得た。その結果、得られたポリマーの固有粘度は0.60、色調b値は16.5であった。

10 【0042】

【表1】

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AA05 AB04 AC02 AC04
AC05 AD01 BA03 BA04 BA05
BA08 BD06A CB06A CC06A
CG09K JA061 JB131 JB171
JC021 JC121 JC751 JF221
JF261 JF271 JF321 JF331
JF341 JF361 JF371 JF471
JF481 KB03 KB05 KB15
KC02 KD01 KD02 KE05 LA10
LA20